Über eine

neue Polyphosphorsäure

$H_5P_3O_{10}$

und einige Verbindungen derselben.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Fritz Schwarz

aus Baiersröderhof bei Hanau.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1895.

Referent: Herr Prof. Dr. **Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0015

Die längst bekannte Eigenschaft des Phosphorsäureanhydrids, sich mit Wasser resp. Basen in verschiedenen Mengenverhältnissen zu verbinden, hat schon Graham zur Aufstellung folgenden Schema's veranlasst:

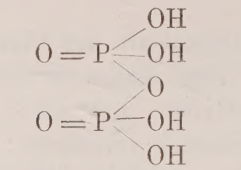
$3\,H_2O + P_2O_5 = 2\,H_3PO_4$ Orthophosphorsäure
$2\,H_2O + P_2O_5 = H_4P_2O_7$ Pyrophosphorsäure
$H_2O + P_2O_5 = 2\,HPO_3$ Metaphosphorsäure.

Diese Einteilung vermochte jedoch den thatsächlichen Verhältnissen nicht mehr ganz zu entsprechen, nachdem durch die Arbeiten von Fleitmann und Henneberg[1] nachgewiesen war, dass noch andere Phosphorsäuren existieren und dass eine schematische Gruppierung derselben sich etwas komplizierter gestaltet, als ursprünglich angenommen wurde. Jene beiden Forscher stellten der Graham'schen Reihe eine neue gegenüber, in der sie als Ausgangspunkt für alle Säuren eine gleiche Menge Wasser wählten und zwar eine solche von sechs Molekülen; hiernach erhielten sie, mit der Orthophosphorsäure beginnend, folgendes Schema:

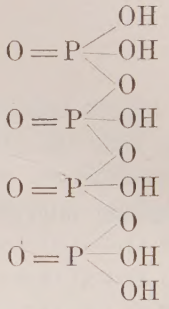
I. $6\,H_2O + 2\,P_2O_5 = H_{12}P_4O_{16} = 4\,H_3PO_4$ Orthophosphorsäure
II. $6\,H_2O + 3\,P_2O_5 = H_{12}P_6O_{21} = 3\,H_4P_2O_7$ Pyrophosphorsäure
III. $6\,H_2O + 4\,P_2O_5 = H_{12}P_8O_{26} = 2\,H_6P_4O_{13}$ Tetraphosphorsäure
IV. $6\,H_2O + 5\,P_2O_5 = H_{12}P_{10}O_{31}$ Dekaphosphorsäure
V. $6\,H_2O + 6\,P_2O_5 = H_{12}P_{12}O_{36} = 12\,HPO_3$ Metaphosphorsäure.

[1] Lieb. Ann. 65, 322.

Vergleichen wir diese Zusammenstellung mit dem Graham'schen Schema, so finden wir, dass zwischen Pyro- und Metaphosphorsäure zwei neue Glieder eingeschaltet sind, deren Konstitution folgendermassen zu formulieren ist; der Einfachheit halber führe ich nur die Formel des dritten Gliedes an, zum Vergleich jedoch auch die der Pyrophosphorsäure.



Pyrophosphorsäure.



Tetraphosphorsäure.

Das Natriumsalz der Tetraphosphorsäure ist nach den Untersuchungen von Fleitmann und Henneberg als eine einfache und in gewissen Reaktionen von anderen Phosphaten verschiedene Verbindung aufzufassen; es unterscheidet sich beispielsweise vom metaphosphorsauren Natron durch die Unlöslichkeit der Magnesiumverbindung, vom pyrophosphorsauren Natron durch die Löslichkeit des Silbersalzes in einem grossen Überschuss des Natriumsalzes.

Eine etwaige Annahme, es könnte ein Doppelsalz oder ein Gemisch von Natriummeta- und Pyrophosphat sein, wird durch die Arbeiten von Fleitmann und Henneberg[1] widerlegt. Ebenso konnte die Behauptung Gerhardts[2], man habe es hier mit einem Pyrophosphat einer neuen Ordnung zu thun und zwar mit einer Doppelverbindung von $Na_4P_2O_7$ und $Na_2H_2P_2O_7$, welche beim

[1] Lieb. Ann. 65, 322.

[2] Compt. rend. des travaux de chemie 1849, 12.

Glühen $Na_6P_4O_{13}$ liefert, nicht aufrecht erhalten werden, da Uelsmann[1] Salze der Tetraphosphorsäure rein darstellte und analysierte.

Zum Zweck der Synthese des Natriumsalzes der Tetraphosphorsäure schlagen Fleitmann und Henneberg vor, Pyrophosphat und Metaphosphat im Gewichtsverhältnis von 100:76,9 zusammenzuschmelzen, sodass nach folgender Reaktionsgleichung Tetraphosphat resultiert:

$$Na_4P_2O_7 + 2\,NaPO_3 = Na_6P_4O_{13}.$$

Es wird dabei angenommen, dass durch innige Berührung im Schmelzfluss eine Aneinanderlagerung oder Kondensation der Phosphorsäuremoleküle stattfindet. Je nach Wahl der Mengenverhältnisse könnte man so durch successive Einführung von Phosphorsäure von Stufe zu Stufe beim Orthophosphat beginnend bis zum letzten Glied der Graham'schen Reihe dem Metaphosphat gelangen, sei es nach der von Fleitmann und Henneberg vorgeschlagenen Methode des Schmelzens, sei es durch Eintragen von wasserfreier Phosphorsäure in Ortho- oder Pyrophosphorsäure nach genau berechneten Gewichtsverhältnissen. Hierbei ist nicht ausgeschlossen, dass auch andere Verbindungen entstehen können, welche in dem Schema von Fleitmann und Henneberg nicht aufgeführt sind; vom theoretischen Standpunkt aus ist eine derartige Annahme wohl berechtigt, da sich eventuell noch einfachere Verhältnisse finden lassen, nach denen sich Natron und Phosphorsäure verbinden, noch einfacher meine ich, als wir es z. B. im Tetraphosphat vor uns haben. Ich komme darauf später noch zurück.

Noch eine andere Methode phosphorsäurereiche Verbindungen, wie Pyrophosphat und Metaphosphat, darzustellen will ich hier erwähnen, da sie in theoretischer Beziehung besonders für das Tetraphosphat von Interesse ist. Nicht allein durch Einführung von Phosphorsäure sondern auch

[1] Lieb. Ann. 118, 99.

dadurch, dass man sauren Phosphaten Wasser entzieht, kann man eine Anreicherung der Phosphorsäure bewirken. Ich erinnere nur an die Darstellung von Pyro- und Metaphosphat aus saurem Ortho- und Pyrophosphat nach folgenden Gleichungen:

$$2\,Na_2H\,P\,O_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$$
$$Na\,H_2\,P\,O_4 = Na\,PO_3 + H_2O$$
$$Na_2H_2P_2O_7 = 2\,Na\,PO_3 + H_2O.$$

Eine analoge Darstellung des Tetraphosphats aus einem sauren Phosphat ist leider nicht gelungen. Fleitmann und Henneberg glauben zwar die Beobachtung gemacht zu haben, dass beim Erhitzen des sauren pyrophosphorsauren Natrons auf 220° eine Verbindung $4\,Na_2O$, $2\,H_2O$, $4\,P_2O_5 = 2\,Na_4H_2P_4O_{13}$, also ein saures Salz der Tetraphosphorsäure entsteht nach folgender Gleichung:

$$2\,Na_2H_2P_2O_7 = Na_4H_2P_4O_{13} + H_2O;$$

doch geben in diesem Fall die Analysenzahlen keinen sicheren Beweis für die Existenz dieser Verbindnng; man kann allerdings beim Entwässern die Temperatursteigerung so regeln, dass nach einer gewissen Zeit gemäss der Gleichung gerade aus zwei Molekülen $Na_2H_2P_2O_7$ ein Molekül Wasser entwichen ist, aber deshalb das zurückbleibende Salz als eine einheitliche Verbindung aufzufassen, dürfte wohl gewagt erscheinen. Dementsprechend haben auch Fleitmann und Henneberg bei einem Versuch, das Silbersalz darzustellen, nicht tetraphosphorsaures, sondern pyrophosphorsaures Silber erhalten.

Über das vierte Glied des neuen Schemas $6\,H_2O + 5\,P_2O_5 = H_{12}P_{10}O_{31}$ (Dekaphosphorsäure) ist bis jetzt nur wenig bekannt; wahrscheinlich ist es wegen der geringen Krystallisationsfähigkeit dieser Verbindung nicht gelungen, ausreichendes Material zum Zweck eingehender Untersuchung zu erhalten. Die Analyse des Natriumsalzes ist nicht ausgeführt worden; aus dem Umstand, dass ein dargestelltes Silbersalz dem Verhältnis $6\,Ag_2O : 5\,P_2O_5$ entspricht, kann noch nicht mit Sicherheit auf die

Existenz dieser Verbindung geschlossen werden; dieselbe bedarf noch eingehender Untersuchung.

Soweit im Grossen und Ganzen die Arbeiten von Fleitmann und Henneberg. Am Schluss ihrer Abhandlungen fassen die Autoren ihre Ansichten über die Phosphorsäuren folgendermassen zusammen[1]:

„Nachdem wir auf diese Weise die Existenz der beiden fehlenden Glieder obiger Reihe nachgewiesen haben, drängen sich uns noch folgende Fragen auf: Sind die Verbindungen der gewöhnlichen Phosphorsäure und der Methaphosphorsäure die wahren Endglieder derselben und folgt ferner der Fortschritt in dem Verhältnis von Base zu Säure den angenommenen Zahlen oder existieren Zwischenglieder? Es ist bekannt, dass man durch Glühen von P_2O_5 mit einem Überschuss von Ätznatron oder kohlensaurem Natron immer nur das Salz $3\,Na_2O + P_2O_5$ erhält. Das Natriummetaphosphat vermag aus dem Metaphosphorsäurehydrat kein Wasser mehr auszutreiben, wie wir uns durch den Versuch überzeugt haben. Die Endglieder sind also festgestellt. In Betreff der möglichen Zwischenverbindungen halten wir es bei Berücksichtigung der leichten Zersetzbarkeit der Salze für äusserst schwierig, wenn nicht unausführlich, die geringen Differenzen in der Zusammensetzung, die zwischen einem anderen solchen ordentlichen Salz und den beiden Gliedern $6\,M_2O : 3\,P_2O_5$ und $6\,M_2O : 6\,P_2O_5$ stattfinden, mit Bestimmtheit durch die Analyse nachzuweisen. Dagegen versuchten wir durch Zusammenschmelzen von 3 basischphosphorsaurem und pyrophosphorsaurem Natron ein intermediäres Salz darzustellen, dessen Existenz durch Graham's Beobachtung einer korrespondierenden $5\,M_2O : 2\,P_2O_5$ wahrscheinlich gemacht wurde. Eine entsprechende Mischung wurde zu dem Ende fein zusammengerieben und einer hohen Temperatur im Ofenfeuer ausgesetzt. Die

[1] Lieb. Ann. 65, 333.

nun zusammengesickerte Masse wurde in Wasser gelöst; bei der Krystallisation schied sich jedoch Pyrophosphat zuerst aus.

Es scheint demnach wirklich das oben bezeichnete Schema ($6\,H_2O : 2\,P_2O_5$ u. s. w.) für die Verhältnisse, in welchen sich Phosphorsäure mit Basen verbindet, massgebend zu sein."

Den Ansichten Fleitmann's und Henneberg's konnte ich mich anfangs insofern anschliessen, als in der That die Hauptschwierigkeit darin lag, dass die geringen Differenzen in der Zusammensetzung der Polyphosphate es fast unmöglich machten, zu unterscheiden, ob man es bei einer geringen Beimengung von Metaphosphat mit einer homogenen Verbindung oder einem Gemisch verschiedener Phosphate zu thun habe. Dazu kommt noch, dass alle diese Verbindungen schlecht krystallisieren. Trotz dieser Schwierigkeiten erschien es nicht ganz aussichtslos, einige Aufklärung in das Gebiet der Polyphosphorsäuren zu bringen, wenigstens vorläufig mit Sicherheit zu entscheiden, ob wirklich nur nach dem von Fleitmann und Henneberg angegebenen Schema eine Vereinigung von Na_2O und P_2O_5 stattfinden kann. Von dieser interessanten Frage ausgehend, nahm ich die Arbeiten dieser beiden Forscher auf, und zwar wandte ich mich zunächst der Untersuchung des Natriumsalzes der Tetraphosphorsäure zu; hierbei konnte ich die von Fleitmann und Henneberg gemachten Erfahrungen im Allgemeinen bestätigen. Jedoch fiel mir öfters bei Gelegenheit der mikroskopischen Untersuchung auf, dass sich neben den Blättchen des Tetraphosphats in geringer Menge quadratische Kryställchen ausbildeten. Das Aussehen derselben liess ohne Weiteres erkennen, dass man es hier nicht mit irgend einem der bekannten Phosphate zu thun habe, sondern dass eine neue Verbindung vorliegen müsse. Experimentelle und analytische Untersuchungen konnten natürlich vorläufig nicht zur Auf-

klärung beitragen, da die beiden Krystallarten immer zusammen auftraten und eine Isolierung einer derselben nicht gut möglich war; es musste deshalb auf andere Weise vorgegangen werden.

Von theoretischen Betrachtungen ausgehend, vermutete ich, dass möglicherweise jene Verbindung ihren Platz zwischen Pyrophosphat und Tetraphosphat finden müsste. Denn es war mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass, wenn sich überhaupt in einer Schmelze, die in dem Verhältnis $6\,Na_2O : 4\,P_2O_5$ dargestellt war, spurenweise eine andere Verbindung als Tetraphosphat bilden konnte, diese dann jedenfalls mehr der Zusammensetzung des Pyrophosphats oder einer demselben sehr naheliegenden Verbindung entsprach, da eine Tendenz zur Bildung phosphorsäurereicher Verbindungen bei einem Mangel an Metaphosphat durchaus nicht vorhanden ist. Mit diesen Betrachtungen stimmen die thatsächlichen Verhältnisse sehr gut überein; suchen wir uns den Bildungsvorgang der Polyphosphate durch Aufstellung einer Gleichung zu verdeutlichen! Tetraphosphat entsteht, wie wir gesehen haben, durch Zusammenschmelzen von einem Molekül Pyrophosphat mit zwei Molekülen Metaphosphat folgendermassen:

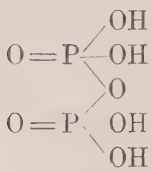
$$Na_4P_2O_7 + 2\,NaPO_3 = Na_6P_4O_{13}.$$

Lassen wir nun einmal anstatt zwei Moleküle Metaphosphat 1 Molekül desselben auf 1 Molekül Pyrophosphat einwirken und die Reaktion wie folgt verlaufen:

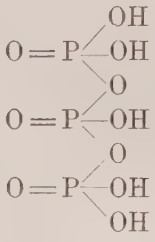
$$Na_4P_2O_7 + NaPO_3 = Na_5P_3O_{10}.$$

Warum sollte nicht ganz analog der Bildung des Tetraphosphats auf die letztgenannte Weise eine homogene Verbindung $Na_5P_3O_{10}$ entstehen? Dieselbe wird vielleicht, da sie ein kleineres Molekül als Tetraphosphat vorstellt, besser zu handhaben sein, insbesondere wird sie als ein dem Pyrophosphat näher liegendes Glied ein besseres Krystallisationsvermögen zeigen, als die dem Metaphosphat sich nähernden Verbindungen. Die Konstitution lässt sich

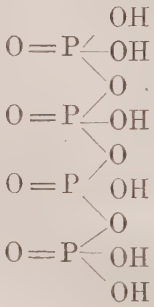
analog derjenigen des Pyro- und Tetraphosphats folgendermassen schreiben; ich führe hierbei die den Natriumsalzen zu Grunde liegenden Säuren an und benenne das neue Glied, da es 3 Phosphoratome enthält, Triphosphorsäure:



Pyrophosphorsäure.



Triphosphorsäure.



Tetraphosphorsäure.

Mit einiger Wahrscheinlichkeit liess sich also die Existenz der Verbindung $H_5P_3O_{10}$ resp. $Na_5P_3O_{10}$ voraussagen, und nun suchte ich meine Ansichten mit den von Fleitmann und Henneberg gemachten Erfahrungen in Einklang zu bringen, musste jedoch bald einsehen, dass die Triphosphorsäure in das Schema $6\,H_2O:2\,P_2O_5$ u. s. w. nicht eingereiht werden kann, sondern einer anderen Reihe $5\,H_2O:2\,P_2O_5$ angehört und zwar identisch ist mit der Verbindung $5\,H_2O:3\,P_2O_5$. Das Anfangsglied dieser Reihe $5\,H_2O:2\,P_2O_5$, dessen Bildung theoretisch nach der Gleichung:

$$2\,H_3PO_4 + H_4P_2O_7 = H_{10}P_4O_{15}$$

erfolgt, versuchten Fleitmann und Henneberg in Form des Natriumsalzes darzustellen, erhielten jedoch nur Pyrophosphat; eine weitere Untersuchung der Reihe wurde unterlassen, da die Autoren annahmen, dass nur nach dem von ihnen aufgestellten Schema $6\,Na_2O:2\,P_2O_5$ etc. die Vereinigung von Base und Phosphorsäure stattfinden könnte.

Es bleibt mir nun die Aufgabe, zu beweisen, dass ausser den von Fleitmann und Henneberg in dem

Schema $6\,H_2O : 2\,P_2O_5$ etc. zusammengestellten Phosphorsäuren noch eine andere $H_5P_3O_{10}$ einem von mir dargestellten Natriumsalz und einigen näher untersuchten Verbindungen zu Grunde liegt. Den Beweis hierfür glaube ich durch nachstehende Arbeiten genügend geführt und zugleich eine kleine Anregung zur weiteren Aufklärung dieses interessanten Kapitels der anorganischen Chemie gegeben zu haben.

Bevor ich den einleitenden Teil meiner Arbeit beschliesse, will ich nicht unterlassen, auf eine schematische Zusammenstellung, welche den verschiedenen Verbindungsverhältnissen von Basen und Phosphorsäuren einigermassen entspricht, aufmerksam zu machen. Es wird jedoch hierbei nicht wie in dem Schema von Fleitmann und Henneberg für alle Säuren eine gleiche Menge Wasser als Ausgangspunkt gewählt, vielmehr soll in der folgenden Gruppierung die synthetische Darstellung der Phosphorsäuren resp. der Natriumsalze zum Ausdruck kommen, indem durch wiederholte Einführung von 1 Molekül Metaphosphorsäure in die Orthophosphorsäure die homologen Glieder letzterer entstehen. Auf diese Weise erhalten wir folgendes Schema:

$H_3PO_4 = H_3PO_4$	Orthophosphorsäure
$H_3PO_4 + HPO_3 = H_4P_2O_7$	Pyrophosphorsäure
$H_3PO_4 + 2\,HPO_3 = H_5P_3O_{10}$	Triphosphorsäure
$H_3PO_4 + 3\,HPO_3 = H_6P_4O_{13}$	Tetraphosphorsäure
$H_3PO_4 + 4\,HPO_3 = H_7P_5O_{16}$	
$H_3PO_4 + 5\,HPO_3 = H_8P_6O_{19}$	
. . . . .	
. . . . .	
Übergang in	Metaphosphorsäure.

Ausser diesen Verbindungen existieren noch verschiedene Modificationen der Metaphosphorsäure[1], welche sich zusammen mit den oben angeführten Gliedern etwa folgendermassen gruppieren lassen:

[1] Lieb. Ann. 65, 304.

Orthophosphorsäure	H_3PO_4	$-H_2O=$	HPO_3	Monometaphosphorsäure
Pyrophosphorsäure	$H_4P_2O_7$	$-H_2O=$	$H_2P_2O_6$	Dimetaphosphorsäure
Triphosphorsäure	$H_5P_3O_{10}$	$-H_2O=$	$H_3P_3O_9$	Trimetaphosphorsäure
Tetraphosphorsäure	$H_6P_4O_{13}$	$-H_2O=$	$H_4P_4O_{12}$	Tetrametaphosphorsäure
	$H_7P_5O_{16}$	$-H_2O=$	$H_5P_5O_{15}$	Pentametaphosphorsäure
	$H_8P_6O_{19}$	$-H_2O=$	$H_6P_6O_{18}$	Hexametaphosphorsäure

Diese beiden Schemata können vielleicht ein anschauliches Bild von den bis jetzt bekannten Phosphorsäuren geben, haben jedoch noch zwei Lücken, die durch eine 5- und 6 atomige Phosphorsäure ausgefüllt werden müssten; ausserdem ist die Existenz der sog. Pentametaphosphorsäure noch nicht erwiesen. Diese Zusammenstellungen dürfen deshalb nur als ein Versuch, sämmtliche Glieder in gesetzmässiger Reihenfolge zu ordnen, betrachtet werden.

Experimenteller Teil.

Die Untersuchungen über tetraphosphorsaure Salze, die nur einen kleinen Teil meiner Arbeiten ausmachen, schicke ich kurz voraus, um dann zu einer eingehenden Besprechung der Triphosphorsäure und ihrer Verbindungen überzugehen. Es sei jedoch zuvor der besseren Übersicht halber der Phosphorsäuregehalt des Natriumpyro-, Tri- und Tetraphosphats angegeben, damit sofort die gefundenen Resultate mit den berechneten verglichen werden können:

$6\,Na_2O + 3\,P_2O_5$ Pyrophosphat enthält 53.39 % P_2O_5
$5\,Na_2O + 3\,P_2O_5$ Triphosphat enthält 57,88 % P_2O_5
$6\,Na_2O + 4\,P_2O_5$ Tetraphosphat enthält 60,43 % P_2O_5.

Zur Darstellung des Natriumtetraphosphats wendet man 100 gr wasserfreies Pyrophosphat auf 80 gr (theor. 76,9) Hexametaphosphat an. Ersteres erhält man durch Entwässern von krystallisiertem, käuflichem Pyrophosphat oder durch anhaltendes Erhitzen von saurem Orthophosphat Na_2HPO_4. Das hexametaphosphorsaure Natron gewinnt man durch vollständiges Entwässern und darauffolgendes starkes Glühen des Phosphorsalzes ($NaNH_4HPO_4$) oder aus $Na_2H_2P_2O_7$, welch' letzteres nach v. Knorre's Angabe[1] leicht zu erhalten ist, indem man zu einer mit Methylorange angefärbten konzentrierten

[1] Zeitschr. angew. Chemie 21 (1892).

Lösung von Natriumpyrophosphat tropfenweise Salpetersäure zusetzt, bis der Farbenumschlag eintritt, d. h. die Lösung gerade sauer zu werden beginnt. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten schöne Krystalle von $Na_2H_2P_2O_7 + 6H_2O$ aus. Dieselben gehen beim Entwässern und Glühen in Metaphosphat über. Um das Hexametaphosphat zu erhalten, kühlt man die Schmelze durch Eintauchen des Platintiegels in kaltes Wasser rasch ab. Die Darstellungsweise des Tetraphosphats ist derjenigen des Triphosphats ganz analog und wird später besprochen werden.

Das Natriumsalz der Tetraphosphorsäure ergab folgende Zusammensetzung:

Auf wasserfreies Salz berechnet:

	Ber.	Gef.	Gef.
$6Na_2O$	39,57	—	—
$4P_2O_5$	60,43.	60,66	59,96.

Der Wassergehalt erweist sich als sehr konstant; drei Präparate ergaben folgende Zahlen:

		Gef.
Ber. auf 36 Mol. H_2O:	40,81 % H_2O;	39,85; 39,64; 39,15.

Die Bildung des sauren Tetraphosphats $Na_4H_2P_4O_{13}$ aus dem sauren Pyrophosphat $Na_2H_2P_2O_7$, welche Fleitmann und Henneberg beobachtet zu haben glauben, geht nach den von mir ausgeführten Bestimmungen nicht vor sich, sondern es entsteht nach Entfernung des Krystallwassers das wasserfreie Salz $Na_2H_2P_2O_7$, nach Entfernung des Konstitutionswassers sofort Metaphosphat nach der Gleichung:

$$Na_2H_2P_2O_7 = 2NaPO_3 + H_2O.$$

Ich erhielt folgende Zahlen:

		I.	II.
	Ber.	Gef.	Gef.
Krystallwasser	32,78	32,85	32,71
Krystall- und Konstit.-Wasser	38,18.	38,17.	38,24.

Präparat I. wurde zur Entfernung des Krystallwassers $^1/_2$ Stunde bei 220 ° im Trockenofen erhitzt, Präparat II. dagegen 2 Stunden bei 220 °. Daraus ergiebt sich, dass auch nach längerem Erhitzen auf 220 ° kein Konstitutionswasser weggeht, sondern bei dieser Temperatur der Verbindung die Zusammensetzung $Na_2 H_2 P_2 O_7$ zuzuschreiben ist, während nach Fleitmann und Henneberg der Prozess bei 220 ° folgendermassen verlaufen soll:

$$2\,Na_2 H_2 P_2 O_7 = Na_4 H_2 P_4 O_{13} + H_2 O.$$

Auch das von Fleitmann und Henneberg schon untersuchte und näher beschriebene Baryum- und Silbersalz stellte ich dar und fand folgende Zusammensetzung. Auf wasserfreie Substanz berechnet:

	Ber.	Gef.		Ber.	Gef.
$6\,BaO$	61,47	62,02	$6\,Ag_2 O$	70,73	71,29
$4\,P_2 O_5$	38,53	37,41	$4\,P_2 O_5$	29,27	26,86.

Das Silbersalz enthielt ca. 1,8 % $Na_2 O$.

Zur Darstellung des Natriumsalzes der Triphosphorsäure wurden 100 gr wasserfreies Pyrophosphat und 38,35 gr Hexametaphosphat fein gepulvert, gut durcheinandergemischt und im Platintiegel dem Gebläsefeuer ca. 20—30 Minuten ausgesetzt. Nachdem die Masse einige Zeit im Fluss gewesen ist, lässt man langsam abkühlen und löst in möglichst wenig kaltem Wasser auf. Die Krystalle, welche sich nach einigen Tagen ausschieden, wurden vorsichtig entwässert und im Platintiegel bis zum Schmelzen erhitzt; die Präparate ergaben folgende Zusammensetzung:

I. 0,1412 gr wasserfreie Substanz ergaben:
0,1194 gr $Mg_2 P_2 O_7$ = 0,0762 gr $P_2 O_5$ = 53,95 $P_2 O_5$.

II. 0,5378 gr wasserfreie Substanz ergaben:
0,4494 gr $Mg_2 P_2 O_7$ = 0,2867 gr $P_2 O_5$ = 53,31 $P_2 O_5$.

Diese Zahlen beweisen, dass wir es hier mit reinem Pyrophosphat zu thun haben, welchem ein $P_2 O_5$-Gehalt von 53.39 % entspricht. Zudem ergab die mikroskopische

Untersuchung, dass die Krystallmasse nur aus Nadeln bestand, deren Auftreten immer auf Pyrophosphat schliessen lässt. Trotz mehrfacher Versuche und sorgfältiger Arbeit bei der Darstellung der Präparate, wollte es mir auf diese Weise nicht gelingen, eine Verbindung von anderer Krystallform als derjenigen des Pyrophosphats zu erhalten. Ich versuchte deshalb mit Anwendung eines geringen Überschusses von Metaphosphat zum erwünschten Ziele zu gelangen und nahm auf 100 gr Pyrophosphat, anstatt 38,5 gr — 40 gr Metaphosphat. Ganz auffallender Weise ergaben die aus einer derartigen Schmelze dargestellten Krystalle einen P_2O_5-Gehalt von 55,1—56,1 % und zeigten unter dem Mikroskop eine eigentümliche Krystallform, die etwa derjenigen des Magnesiumammoniumphosphats ähnlich war. Da dem P_2O_5-Gehalt von 56,0 % theoretisch eine Verbindung $9\,Na_2O + 5\,P_2O_5$ entspricht, so wurde eine Mischung, welche diesem Verhältnis gleichkommt, und zwar 100 gr Pyrophosphat auf 19,2 gr Metaphosphat zusammengeschmolzen; die erhaltenen Krystalle erwiesen sich jedoch als reines Pyrophosphat mit einem gefundenen P_2O_5-Gehalt von 53,86 % und 54,10 %. Eine genügende Erklärung für das Auftreten der erwähnten Krystalle, die vielleicht eine andere Verbindung vorstellen, vermag ich leider nicht zu geben und muss deshalb die Frage noch unentschieden lassen, ob unter den angegebenen Umständen eine Veränderung des Pyrophosphats möglich ist. Ein Versuch, durch Zusammenkochen von konzentrierten Pyrophosphat- und Metaphosphatlösungen in allen möglichen Mengenverhältnissen einen Erfolg zu erzielen, blieb ohne genügendes Resultat. Es krystallisierte nur Pyrophosphat aus. Zwei von mir ausgeführte Analysen bestätigen die in allen Fällen sehr zuverlässige und nützliche mikroskopische Untersuchung. Die Präparate ergaben wasserfrei:

54,69 % P_2O_5 und 53,97 % P_2O_5.

Nach diesen wiederholten Misserfolgen erübrigte es

nur noch, zu untersuchen, ob durch successive Zugabe eines Überschusses von Metaphosphat das Pyrophosphat schliesslich vielleicht derartig in Reaktion zu bringen sei, dass gerade die gewünschte Verbindung $5\,Na_2O + 3\,P_2O_5$ entstehen musste. Denn hatte sich schon beim Zusammenschmelzen von Pyro- und Metaphosphat im Verhältnis 100 : 76,8 ($6\,Na_2O : 4\,P_2O_5$) das Triphosphat in quadratischen Kryställchen, wenn auch in sehr geringer Menge gebildet, so musste um so mehr in jeder anderen Mischung, die ihrer Zusammensetzung nach zwischen $6\,Na_2O + 4\,P_2O_5$ und $5\,Na_2O + 3\,P_2O_5$ lag oder dem letzteren Verhältnis ziemlich nahe kam, sich das neue Salz bilden; bei einem bestimmten Überschuss von Metaphosphat müsste demnach die Reaktion so verlaufen, dass sich nur Triphosphat bildet und das überschüssig zugesetzte Metaphosphat gewissermassen als Flussmittel die Vereinigung während des Schmelzens beschleunigt. Anfangs nahm ich anstatt 38 gr Metaphosphat 43 gr, dann immer mehr, bis ich mich durch die mikroskopische Untersuchung, welche die fremden Beimengungen sofort erkennen lässt, davon überzeugt hatte, dass nur die würfelförmige Verbindung auskrystallisierte. Wiederholt angestellte Versuche führten zu dem Ergebnis, dass eine Mischung von 100 gr Pyrophosphat auf 50—55 gr Metaphosphat am besten das Triphosphat rein liefert.

Eine Erklärung für dieses eigentümliche Verhalten lässt sich etwa in der Weise geben, dass bei der Schwerschmelzbarkeit phosphorsäurearmer Verbindungen trotz Anwendung hoher Temperaturen die Vereinigung nicht so innig erfolgen kann, dass die Salze quantitativ mit einander in Reaktion treten. Diese Annahme findet eine wesentliche Bestätigung darin, dass eine Mischung genau nach dem Verhältnis $5\,Na_2O : 3\,P_2O_5$ dargestellt, schon einige Stunden nach dem Zusammenschmelzen in pulverige, verwittert aussehende Stücke zerfällt, während eine mit dem angegebenen Überschuss von Metaphosphat bereitete

Schmelze lange Zeit sehr schön krystallinisch bleibt. Vielleicht ist es auch allein aus diesem Grunde Fleitmann und Henneberg nicht gelungen, das erste Glied der neuen Reihe $5\,Na_2O + 2\,P_2O_5$, welches seinen Platz zwischen Ortho- und Pyrophosphat erhält, darzustellen; nach dem Gesagten dürfte wohl einleuchten, dass diese beiden Verbindungen noch weniger geeignet sind, sich durch Zusammenschmelzen zu einem Mittelglied zu vereinigen, indem die Komponenten schwer schmelzbare Salze darstellen.

Die Krystalle des Triphosphats bilden am Boden des Krystallisationsgefässes eine weisse bis durchscheinende Kruste, von der die Mutterlauge als eine Masse von Terpentinkonsistenz durch Abgiessen leicht entfernt werden kann. Die Krystalle bringt man auf ein Filter, lässt einige Minuten abtropfen und trägt sie dann in dünner Schicht auf unglaziertes Porzellan auf; nach ca. 24 Stunden kann die Analyse ausgeführt werden. Entwässert wurden die Präparate im Platintiegel bis zum Schmelzen der Masse, sodann wurden sie zur Überführung der Triphosphorsäure in Orthophosphorsäure mit kalzinierter Soda aufgeschlossen:

I. 0,4641 gr wasserfreie Substanz ergaben
0,4232 gr $Mg_2P_2O_7 = 0{,}2700$ gr $P_2O_5 = 58{,}18\,\%\ P_2O_5$.

II. 0,3732 gr wasserfreie Substanz ergaben
0,3430 gr $Mg_2P_2O_7 = 0{,}2188$ gr $P_2O_5 = 58{,}63\,\%\ P_2O_5$.

III. 0,4249 gr wasserfreie Substanz ergaben
0,3902 gr $Mg_2P_2O_7 = 0{,}2489$ gr $P_2O_5 = 58{,}59\,\%\ P_2O_5$.

IV. 0,5726 gr wasserfreie Substanz ergaben
0,5146 gr $Mg_2P_2O_7 = 0{,}3283$ gr $P_2O_5 = 57{,}33\,\%\ P_2O_5$
0,5549 gr $Na_2SO_4 = 0{,}2423$ gr $Na_2O = 42{,}32\,\%\ Na_2O$.

	Ber.	I. Gef.	II. Gef.	III. Gef.	IV. Gef.
$5\,Na_2O$	42,12	—	—	—	42,32
$3\,P_2O_5$	57,88	58,18	58,63	58,59	57,33.

. Die Trennung des Natrons von der Phosphorsäure wurde durch Kochen mit Barytwasser ausgeführt.

Über den Wassergehalt des Natriumsalzes kann ich leider keine übereinstimmenden Resultate anführen, da dasselbe leicht verwittert und schon nach einigen Tagen mehrere Prozente Wasser verliert. Der Gehalt schwankt zwischen 23 und 28 %. Aller Wahrscheinlichkeit nach krystallisiert das Salz mit 16 Molekülen Wasser, da einige Bestimmungen, welche 1—2 Tage nach dem Trocknen der Krystalle ausgeführt wurden, diesem Wassergehalt einigermassen entsprechen:

Ber. auf 16 Mol. H_2O	Gef.	Gef.	Gef.	Gef.
28,12 %	26,63	28,04	27,02	26,34.

Die geringste von mir gefundene Menge Wasser ist 23,19 %, ein Gehalt der 12 Molekülen entspricht (theor. 22,70 %).

Bevor wir nun auf die Eigenschaften und Reaktionen der Triphosphorsäure resp. des Natriumsalzes derselben eingehen, möge es mir gestattet sein, über die Darstellung und den Schmelzprozess einige Angaben zu machen, da es, wie leicht einzusehen, von ganz besonderer Wichtigkeit ist, zur Herstellung und Untersuchung anderer Salze ein vollständig reines Ausgangsmaterial zu haben.

Nachdem die Schmelze der Natriumsalze ca. 15 Minuten in Fluss gewesen ist und durch Umrühren mit einem Platinspatel gut durcheinandergemischt ist, lässt man den Tiegel nach dem Löschen des Gebläsefeuers noch einige Zeit auf dem Ofen stehen, damit er sich langsam abkühlt. Die Masse erstarrt allmählich zu einem weissen Glase. Das plötzliche Abschrecken der Schmelze durch Ausgiessen auf eine kalte Platte oder durch Eintauchen des Tiegels in kaltes Wasser ist keineswegs zu empfehlen, da sich hierdurch ein Teil der Schmelze sofort in Pyro- und Metaphosphat zurückverwandelt, wobei sich am Rande des Gefässes ein klares Glas bildet, ein Beweis, dass sich Hexametaphosphat ausgeschieden hat.

Die mikroskopische Untersuchung bestätigte dies in vollem Masse, indem in solchen Fällen immer Krystalle von Pyrophosphat vorhanden waren. Auf das Lösen der Schmelze ist besonders Sorgfalt zu verwenden. Man übergiesst die in einzelne Stücke zerschlagene Schmelze mit kaltem Wasser, lässt einige Stunden oder über Nacht stehen und filtriert dann den ungelösten Rückstand ab, nachdem man vorher durch Umschütteln den am Boden des Gefässes festhaftenden Teil so gut als möglich in Lösung gebracht hat. Durch rasche freiwillige Verdunstung unter einem Abzug kann die Krystallisation beschleunigt werden. Dieselbe beginnt, je nachdem sich die Lösung rasch oder langsam konzentriert hat, nach 2—5 Tagen. Krystalle aus einer Mutterlauge können nur dann Verwendung finden, wenn die erste Ausscheidung relativ wenig Ausbeute geliefert hat, da im anderen Fall die Lösung schon nach der ersten Krystallisation mit Metaphosphat sehr angereichert ist und infolgedessen das Präparat leicht verunreinigt werden kann.

Das Pulvern der Schmelze und Auflösen in heissem Wasser ist wegen der leichten Zersetzlichkeit des Triphosphats zu vermeiden. Insbesondere übt die ziemlich bedeutende Wärmeentwickelung, welche beim Übergiessen der gepulverten Schmelze mit Wasser stattfindet, einen sehr unangenehmen Einfluss aus; man zerschlägt deshalb die Masse in einzelne Stücke und behandelt sie nur mit kaltem Wasser.

Das nach den gegebenen Vorschriften erhaltene triphosphorsaure Natron bildet eine weisse krystallinische Masse, welche in Wasser sehr leicht löslich ist. Die Lösung reagiert schwach alkalisch und behält diese Reaktion auch noch nach längerem Kochen. Der Übergang in Pyrophosphat vollzieht sich in der Siedehitze rasch; Orthophosphat entsteht beim Kochen nicht. Mit Magnesiamischung giebt das Triphosphat ebenso wie Pyrophosphat keinen Niederschlag; nach Zusatz von

starkem Ammoniak entsteht sofort eine weisse Fällung, da Triphosphorsäure durch dieses Reagens sofort in Orthophosphorsäure übergeführt wird. Mineralsäuren und einige organische Säuren verwandeln das Triphosphat schon in der Kälte in Pyrophosphat, in der Siedhitze auch in Orthophosphat.

Ein sehr charakteristisches Unterscheidungsmerkmal, welches die Triphosphorsäure von der Pyrophosphorsäure scharf trennt, besteht darin, dass erstere mit einem Überschuss einiger Schwermetallsalze wie Kobalt-, Nickel-, Kupfer- und Zinksulfat nur in ganz konzentrierter, nicht aber in verdünnter Lösung Niederschläge bildet, und in keinem Fall quantitativ ausfällt, während Pyrophosphorsäure mit einem Ueberschuss der genannten Reagentien auch aus verdünnten Lösungen quantitativ abgeschieden wird. Der Grund für diese Eigentümlichkeit der Triphosphorsäure liegt in der Bildung von Doppelsalzen, die sich nach einiger Zeit in schön ausgebildeten Krystallen von konstanter Zusammensetzung aus der Mischung des Natriumsalzes und Fällungsmittels ausscheiden.

Die freie Säure, aus dem Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff freigemacht, verwandelt sich in wässriger Lösung sehr schnell in Pyrophosphorsäure; dementsprechend wird Eiweiss nicht zum Gerinnen gebracht. Setzt man dagegen durch einen Tropfen Essigsäure die Triphosphorsäure aus der Natriumsalzlösung in Freiheit, so koaguliert sie in statu nascendi das Eiweiss und zeigt hierin wieder einen charakteristischen Unterschied von der Pyrophosphorsäure. Dass sich die Triphosphorsäure in wässriger Lösung als unbeständig erweist, ist deshalb leicht erklärlich, weil eine relativ geringe Menge Wasser zur Umwandlung in Pyrophosphorsäure notwendig ist: dieselbe bildet sich nach folgender Gleichung:

$$2\,H_5P_3O_{10} + H_2O = 3\,H_4P_2O_7.$$

Zum Schluss sei über die mikroskopisch-krystallographische Untersuchung, welche Herr Dr. Müller im

mineralogischen Institut der technischen Hochschule zu Charlottenburg ausführte, Folgendes erwähnt:

Das Natriumtriphosphat bildet vierseitige Täfelchen, stellt jedoch keine einfachen Kryställchen, sondern Zwillingsverwachsungen dar. Im polarisierten Licht zeigt sich, dass teils die Hälften der vierseitigen Täfelchen, teils nur Quadranten oder ganz unregelmässige Flächenteile zu den übrigen sich in Zwillingsstellung befinden. Nach der Schiefe der Auslöschung, die gegen die Zwillingsgrenze $8^1/_2$—9^0 beträgt, ist zu schliessen, dass die Krystalle dem triklinen System angehören.

Verbindungen der Triphosphorsäure, aus dem Natriumsalz dargestellt.

Triphosphorsaures Kobalt.

Das Kobaltsalz der Triphosphorsäure, welches als amorpher Niederschlag beim Fällen aus konzentrierter Lösung zu erhalten ist, löst sich, wenn man nicht ganz rasch und vorsichtig arbeitet, schon beim Filtrieren fast vollständig wieder auf, indem sich das Filtrat allmählich intensiv rot färbt. Ein auf diese Weise dargestelltes Präparat, welches wegen der Leichtlöslichkeit nur in kleinen Mengen zu erhalten ist, erweist sich stets als natronhaltig. Das Verhältnis der gesammten Menge Base CoO und Na_2O zu P_2O_5 kommt dem des Triphosphats $5\,Na_2O : 3\,P_2O_5$ sehr nahe, der Gehalt an CoO und Na_2O ist jedoch bei den verschiedenen Präparaten wechselnd, sodass es nicht gelungen ist, auf diese Weise eine einheitliche Verbindung zu erhalten. Ich komme später noch darauf zurück.

Weit besser waren die Erfolge, als ich das intensiv rotgefärbte Filtrat vom Kobaltniederschlag einer raschen freiwilligen Verdunstung überliess. Nach 1—2 Tagen schieden sich aus dieser Flüssigkeit sehr schöne Krystalle aus, welche bei der mikroskopischen Untersuchung ein

ganz einheitliches Aussehen zeigten. Zur direkten Darstellung derselben verdünnt man die Lösungen des Natrium- und Kobaltsalzes mässig, d. h. ungefähr soweit, dass sich beim Vermischen gerade kein Niederschlag bilden kann. Entsteht trotzdem eine Trübung, so lässt diese auf eine geringe Beimengung von Pyrophosphat schliessen, welches auch aus verdünnter Lösung ausfällt; man entfernt dasselbe durch Abfiltrieren, wobei jedoch darauf zu achten ist, dass die Flüssigkeit nicht geschüttelt wird, da sich durch einen plötzlichen Stoss oder durch rasches Umgiessen leicht ein Niederschlag ausscheidet, welcher die Krystallbildung verhindert; manchmal tritt ein Farbenumschlag von Rot in Blau ein, indem sich zugleich unlösliche, kobaltreiche, blaue Verbindungen bilden. Auch wenn die Krystallisation schon begonnen hat, scheidet sich oft eine sehr geringe Menge eines amorphen Niederschlages in Form eines dünnen Überzuges an der Oberfläche der Flüssigkeit ab; man kann diese Verunreinigung sehr leicht beseitigen, indem man nach dem Abgiessen der Mutterlauge die Krystalle mit Wasser gelinde schüttelt, wobei der Niederschlag in der Flüssigkeit suspendiert und abgegossen werden kann. Die Krystalle sind in Wasser unlöslich und werden von demselben auch nicht zersetzt.

Die auf solche Weise dargestellte Verbindung bildet nach dem Trocknen sehr schöne, seideglänzende rosarote Kryställchen, welche gewöhnlich zu erbsengrossen Stücken aggregiert sind. Beim Entwässern geht die rote Farbe in Blau über, in der Rotglut schmilzt das Salz zu einem klaren blauen Glase zusammen. In Säuren ist die Verbindung auch in geschmolzenem Zustand leicht löslich. Zum Zweck der Analyse wurde das Präparat im Platintiegel vollständig entwässert, geschmolzen und in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Nachdem das Kobalt aus stark-ammoniakalischer schwefelsaurer Lösung elektrolytisch bestimmt war, wurde die Phosphorsäure wie

gewöhnlich mit Magnesiamischung gefällt. Zur Trennung des Natrons von Kobalt und Phosphorsäure wurde mit Barytwasser gekocht, wobei Kobalt und Phosphorsäure quantitativ ausfallen, während Natron in Lösung bleibt und nach Entfernen des überschüssigen Baryts als Natriumsulfat bestimmt werden konnte. Der Niederschlag von Kobaltphosphat wurde in Salzsäure gelöst und nach dem Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure eingedampft, sodann in gewöhnlicher Weise analysiert.

I. 1,0232 gr wasserhaltige Substanz ergaben
0,3680 gr Glühverlust = ... 35,96 % H_2O.

II. 0,6216 gr wasserhaltige Substanz ergaben
0,2290 gr Glühverlust = ... 36,84 % H_2O,
0,0634 gr Co = 0,0807 gr Co O = . . 12,98 % Co O.

III. 0,1763 gr wasserfreie Substanz, umgerechnet auf wasserhaltige Substanz (36,20 % H_2O) = 0,2763 gr wasserhaltige Substanz ergaben
0,0274 gr Co = 0,0349 gr Co O = . . 12,63 % Co O.

IV. 0,6492 gr wasserhaltige Substanz ergaben
0,2380 gr Glühverlust = ... 36,66 % H_2O,
0,0633 gr Co = 0,0806 gr Co O = . . 12,41 % Co O,
0,2329 gr Na_2SO_4 = 0,1017 gr Na_2O = 15,66 % Na_2O,
0,3615 gr $Mg_2P_2O_7$ = 0,2306 gr P_2O_5 = 35,52 % P_2O_5.

		I.	II.	III.	IV.
	Ber.	Gef.	Gef.	Gef.	Gef.
2 Co O	12,50	—	12,98	12,63	12,41
3 Na_2O	15,59	—	—	—	15,66
3 P_2O_5	35,70	—	—	—	35,52
24 H_2O	36.20	35,96	36,84	—	36,66.

Anfangs wurde nach der elektrolytischen Bestimmung des Kobalts versäumt, die Triphosphorsäure durch Kochen mit Mineralsäure in Orthophosphorsäure überzuführen; aus diesem Grunde ist bei den Kobalt- und den noch zu beschreibenden Nickelsalzen nur je ein Resultat für Phosphorsäure angeführt. Wegen der Übereinstimmung des Kobaltgehaltes und der Analogie mit dem Nickelsalz kann

jedoch kein Zweifel über die Existenz dieser Verbindungen herrschen.

Die Untersuchung des durch Fällung erhaltenen Niederschlags ergab, wie oben erwähnt, dass der Gehalt an Kobaltoxydul und Natron ziemlich schwankte. Zufälligerweise erhielt ich bei der ersten Fällung ein Präparat, dessen Kobaltgehalt auf die Existenz der Verbindung $4\,CoO + Na_2O + 3\,P_2O_5$ schliessen liess; ein Versuch, dieselbe bei anderen Fällungen wieder zu erhalten, führte zu wenig übereinstimmenden Resultaten; scheinbar spielen hier die Konzentration der Lösungen sowie kleine Verunreinigungen des Ausgangsmaterials eine wesentliche Rolle. Ausserdem war die Ausbeute manchmal so gering, dass eine eingehende Untersuchung mit Schwierigkeiten verknüpft war. Zur Darstellung wendet man am besten auf 1 gr Natriumsalz 1,5—1,75 gr Kobaltsulfat an; von letzterem ist ein kleiner Überschuss genommen, wie überhaupt bei allen Salzen von dem Fällungsmittel etwas mehr als die theoretische Berechnung verlangt, angewandt worden ist. Man löst in möglichst wenig kaltem Wasser und giesst die Lösung des Kobaltsalzes zu der des Natriumsalzes; bei genügender Konzentration scheidet sich ein rosarot gefärbter Niederschlag aus. Man filtriert sofort, ohne auszuwaschen, ab und bringt den Niederschlag auf eine Trockenplatte, auf welcher er in möglichst dünner Schicht aufzutragen ist, damit alle fremden Beimengungen sofort abgesaugt werden. Der Wassergehalt schwankt zwischen 29 und 33 %; er wurde in besonderen Proben bestimmt. Ich führe die Analysen dieser Präparate, trotzdem sie einige Fehlresultate aufweisen, doch hier an, um zu zeigen, in welcher Weise der Gehalt an Kobaltoxydul und Natron wechselt. Die Analysen wurden wie oben angegeben ausgeführt:

I. 0,1724 gr wasserfreie Substanz ergaben
0,0522 gr Co = 0,0664 gr CoO = . . . 38,51 % CoO.

II. 0,3296 gr wasserfreie Substanz ergaben
0,1048 gr Co = 0,1334 gr Co O = . . . 40,47 % Co O,
0,2728 gr $Mg_2 P_2 O_7$ = 0,1740 gr $P_2 O_5$ = 52,79 % $P_2 O_5$.
III. 0,2585 gr wasserfreie Substanz ergaben
0,0874 gr Co = 0,1113 gr Co O = . . . 43,05 % Co O,
0,2130 gr $Mg_2 P_2 O_7$ = 0,1359 gr $P_2 O_5$ = 52,58 % $P_2 O_5$.

		I.	II.	III.
	Ber.	Gef.	Gef.	Gef.
4 Co O	37,94	38,51	40,47	43,05
1 $Na_2 O$	7,89	—	—	—
3 $P_2 O_5$	54,17	—	52,79	52,58.
			Verh. 5:2,86.	Verh. 5:2,86.

Das Verhältnis 5 : 2,86 (Base zu Säure), welches zufälligerweise zweimal gefunden wurde, kommt demjenigen des Triphosphats 5 : 3 näher als dem des Pyrophosphats 5 : 2,50 resp. 6 : 3. Doch können diese noch sehr wenig übereinstimmenden Analysenzahlen keineswegs einen Beweis für die Existenz der Verbindung 4 Co O + $Na_2 O$ + 3 $P_2 O_5$ geben.

Triphosphorsaures Nickel.

Lösliche Nickelsalze zeigen dem Natriumtriphosphat gegenüber ganz genau dasselbe Verhalten wie Kobaltsalze. Bezüglich der Darstellung und Reaktionen sei deshalb auf das im Vorstehenden Angeführte verwiesen. Da die Untersuchung des durch Fällung erhaltenen Kobaltsalzes sich als aussichtslos erwiesen hatte, so wurde hier nur die krystallisierte Verbindung dargestellt und analysiert. Dieselbe bildet grüne Krystalle von seideglänzendem Aussehen; beim Erhitzen wird das Salz gelb und schmilzt in der Rotglut zu einem braunen Glase zusammen. Die Präparate wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und genau wie die Kobaltsalze analysiert:

I. 0,6258 gr wasserhaltige Substanz ergaben
0,2292 gr Glühverlust = ... 36,62 % H_2O,
0,0658 gr Ni = 0,0837 gr NiO = . . . 13,37 % NiO.

II. 0,4552 gr wasserfreie Substanz, umgerechnet auf wasserhaltige Substanz (36,20 % H_2O) = 0,7134 gr wasserhaltige Substanz ergaben
0,0712 gr Ni = 0,0906 gr NiO = . . . 12,70 % NiO.

III. 0,8928 gr wasserhaltige Substanz ergaben
0,3306 gr Glühverlust = ... 37,03 % H_2O,
0,0878 gr Ni = 0,1118 gr NiO = . . 12,52 % NiO,
0,3036 gr Na_2SO_4 = 0,1325 gr Na_2O = 14,84 % Na_2O,
0,4902 gr $Mg_2P_2O_7$ = 0,3126 gr P_2O_5 = 35,01 % P_2O_5.

		I.	II.	III.
	Ber.	Gef.	Gef.	Gef.
2 NiO	12,50	13,37	12,70	12,52
$3\,Na_2O$	15,59	—	—	14,84
$3\,P_2O_5$	35,70	—	—	35,01
$24\,H_2O$	36,20	36,62	—	37,03.

Über die mikroskopisch-krystallographische Untersuchung des Kobalt- und Nickelnatriumphosphats $2\,CoO + 3\,Na_2O + 3\,P_2O_5 + 24\,H_2O$ ($CoNa_3P_3O_{10} + 12\,H_2O$) und $2\,NiO + 3\,Na_2O + 3\,P_2O_5 + 24\,H_2O$ ($NiNa_3P_3O_{10} + 12\,H_2O$) teilt mir Herr Dr. Müller folgendes mit: Die Kryställchen bilden rhombische Prismen, zu radialstrahligen Aggregaten vereinigt. Das Kobaltsalz ist etwas besser ausgebildet als das Nickelsalz. Sie haben gleichen Habitus und sind isomorph.

Triphosphorsaures Kupfer.

Während ich bei der Darstellung der Nickel- und Kobaltsalze aus den Filtraten der Niederschläge sehr schön krystallisierte Verbindungen erhalten hatte, erwies sich bei dem Kupfersalz der Niederschlag selbst als ein sehr reines Präparat, genau dem Verhältnis 5 Base zu 3 Säure entsprechend, die aus dem Filtrat erhaltenen

Krystalle dagegen waren sehr unbeständig und leicht zerfliesslich; ausserdem war die Ausbeute meist sehr gering. Eine Analyse der Krystalle wurde ausgeführt; dieselbe ergab, dass sich ein natronhaltiges Pyrophosphat ausgeschieden hatte.

Zur Darstellung des reinen Kupfersalzes wurden Natriumsalz und Kupfersulfat im Verhältnis 1 : 2 in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und diese Lösungen mit einander vermischt; der Niederschlag wurde sofort filtriert, auf die Trockenplatte gebracht und analysiert. Das Kupfer scheidet man aus schwach salpetersaurer Lösung elektrolytisch ab, die Phosphorsäure wurde wie gewöhnlich bestimmt:

I. 0,2014 gr wasserhaltige Substanz ergaben
0,0520 gr Glühverlust = ... 25,82 % H_2O,
0,0576 gr Cu = 0,0722 gr CuO = . . 35,85 % CuO,
0,1200 gr $Mg_2P_2O_7$ = 0,0766 gr P_2O_5 = 38,03 % P_2O_5.

II. 0,3740 gr wasserhaltige Substanz ergaben
0,0942 gr Glühverlust = ... 25,19 % H_2O,
0,1080 gr Cu = 0,1353 gr CuO = . . 36,18 % CuO,
0,2260 gr $Mg_2P_2O_7$ = 0,1442 gr P_2O_5 = 38,55 % P_2O_5.

III. 0,3852 gr wasserhaltige Substanz ergaben
0,1012 gr Glühverlust = ... 26,27 % H_2O,
0,4212 gr wasserhaltige Substanz ergaben
0,1184 gr Cu = 0,1483 CuO = ... 35,21 % CuO.

		I.	II.	III.
	Ber.	Gef.	Gef.	Gef.
5 CuO	35,68	35,85	36,18	35,21
3 P_2O_5	38,38	38,03	38,55	
16 H_2O	25,94	25,82	25,19	26,27.

Präparat I. war krystallinisch ausgefallen, liess sich leicht entwässern und löste sich, trotzdem es schwach geglüht war, in Salpetersäure leicht auf. Präparat II. dagegen trat in amorpher Form auf und verlor den letzten Rest Wasser erst bei hoher Temperatur. Durch Schmelzen

mit kalzinierter Soda und etwas Salpeter konnte das wasserfreie Salz aufgeschlossen und der Analyse unterzogen werden. Beim dritten Präparat wurde die Wasserbestimmung in einer besonderen Probe ausgeführt.

Ein Versuch, das Bleisalz der Triphosphorsäure darzustellen, führte merkwürdigerweise zum Tetraphosphat. Während im allgemeinen Metaphosphat, Tetraphosphat, überhaupt phosphorsäurereiche Verbindungen, in wässriger Lösung die Neigung haben, allmählich in Pyro- resp. Orthophosphat überzugehen, sehen wir bei Gelegenheit der Darstellung des Bleisalzes eine umgekehrte Verwandlung vor sich gehen. Eine Erklärung für dieses eigentümliche Verhalten vermag ich nicht zu geben; bei keinem anderen der von mir dargestellten Salze war eine ähnliche Umwandlung zu bemerken.

Zur Darstellung des Bleisalzes wurden drei verschiedene Präparate des Natriumsalzes angewandt; die entstandenen Niederschläge erwiesen sich immer als reine Tetraphosphate. Der Phosphorsäuregehalt der Natriumsalze war folgender:

58,20 %, 58,59 %, 57,33 %,

es sind dieselben Verbindungen, deren Analysen bei der Beschreibung des Natriumsalzes angeführt sind, welche auch zur Darstellung des Kupfersalzes angewandt wurden. Auf 1 gr Natriumsalz nahm ich 2 gr Bleinitrat. Schon aus verdünnter Lösung fällt ein dicker, weisser Niederschlag aus, welcher sich im Überschuss des Natronsalzes löst, jedoch vollständig abgeschieden wird, nachdem ein geringer Überschuss von Bleinitrat zugesetzt ist. Der Wassergehalt ist sehr wechselnd. Entwässern kann man bei genügender Vorsicht im Platintiegel, indem man zuletzt mit der Spitze der Flamme bis zum konstanten Gewicht erwärmt. Vorzuziehen ist es jedoch, die Wasserbestimmung im Porzellantiegel mit besonderen Proben vorzunehmen und die zur Analyse zu verwendende Substanz auf wasserfreies Salz umzurechnen. Das tetraphosphor-

saure Blei bildet eine klebrige weisse Masse, die bei hoher Temperatur zu einem weissen Glase zusammenschmilzt.

I. 0,5782 gr wasserfreie Substanz ergaben
0,5510 gr $PbSO_4$ = 0,4052 gr PbO = 70,08 % PbO.
0,2564 gr $Mg_2P_2O_7$ = 0,1636 gr P_2O_5 = 28,29 % P_2O_5.

II. 0,6708 gr wasserfreie Substanz ergaben
0,3170 gr $Mg_2P_2O_7$ = 0,2022 gr P_2O_5 = 30,15 % P_2O_5.

III. 0,5625 gr wasserfreie Substanz ergaben
0,5494 gr $PbSO_4$ = 0,4043 gr PbO = 70,19 PbO.
0,2578 gr $Mg_2P_2O_7$ = 0,1645 gr P_2O_5 = 29,24 P_2O_5.

IV. 0,8412 gr wasserfreie Substanz ergaben
0,8114 gr $PbSO_4$ = 0,5971 gr PbO = 70,98 % PbO.

V. 0,4249 gr wasserfreie Substanz ergaben
0,2088 gr $Mg_2P_2O_7$ = 0,1332 gr P_2O_5 = 31,34 % P_2O_5.

	Ber.	I. Gef.	II. Gef.	III. Gef.	IV. Gef.	V. Gef.
6 PbO	70,14	70,08		70,19	70,98	
4 P_2O_5	29,86	28,29	30,15	29,24		31,34.

Präparat I. enthielt scheinbar etwas Natron.

Triphosphorsaures Baryum

fällt schon aus verdünnten Natronsalzlösungen mit Chlorbaryum als weisser flockiger Niederschlag aus. Es wurden auf 1 gr Natriumsalz 1,5 gr Chlorbaryum angewandt; bei einem Überschuss des letzteren fällt die Phosphorsäure quantitativ aus. Der Niederschlag wurde filtrirt und auf die Trockenplatte gebracht; er bildet eine feuchte weisse Masse, ähnlich dem tetraphosphorsauren Blei. Das Entwässern kann im Platintiegel vorgenommen werden; zur Entfernung des letzten Restes Wasser ist jedoch eine ziemlich hohe Temperatur erforderlich. Will man ein stark erhitztes Präparat, welches in Säuren unlöslich ist, zur weiteren Analyse benutzen, so überschichtet man im Platintiegel mit der 3—4fachen Menge kalzinierter Soda und schmilzt die ganze Masse bis zum

klaren Fluss zusammen. Die erkaltete Schmelze wird dann in möglichst wenig Salzsäure gelöst, das Baryumoxyd als $BaSO_4$ ausgefällt, die Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt:

I. 0,5252 gr wasserfreie Substanz ergaben
0,5112 gr $BaSO_4$ = 0,3356 gr BaO = 63,90 % BaO,
0,2972 gr $Mg_2P_2O_7$ = 0,1896 gr P_2O_5 = 36,10 % P_2O_5.

II. 0,3514 gr wasserfreie Substanz ergaben
0,3370 gr $BaSO_4$ = 0,2212 gr BaO = 62,95 % BaO,
0,1956 gr $Mg_2P_2O_7$ = 0,1248 gr P_2O_5 = 35,51 % P_2O_5.

	Ber.	I. Gef.	II. Gef.
5 BaO	64,21	63,90	62,95
3 P_2O_5	35,79	36,10	35,51.

Präparat I. war nicht vollständig entwässert; die gefundenen Analysenzahlen wurden deshalb auf wasserfreie Substanz umgerechnet und ergeben infolgedessen zusammen gerade 100.

Triphosphorsaures Calcium.

Das Calciumsalz hat mit dem Baryumsalz insofern Ähnlichkeit, als es ebenfalls aus verdünnten Lösungen als dicker, flockiger Niederschlag ausfällt; derselbe ist im Überschuss des Natriumsalzes leichter löslich als das Baryumsalz. Zum Unterschied von letzterem wird das Calciumsalz nach kurzer Zeit lufttrocken und stellt dann eine schneeweisse Masse dar, die sich von der Porzellanplatte in Form kleiner Blättchen leicht loslöst. Der Wassergehalt ist ziemlich konstant. er liegt zwischen 42 und 44 %. Zum Zweck der Analyse wurde die Substanz im Platintiegel entwässert und mit kalzinierter Soda aufgeschlossen. Nach dem Lösen in Salzsäure wurde mit Ammoniak neutralisiert bis eben ein Niederschlag entstand; derselbe wurde in einigen Tropfen Salzsäure wieder gelöst. Nach Zugabe von Natriumacetat wurde

dann aus essigsaurer Lösung mit neutralem Kaliumoxalat der Kalk ausgefällt, die Phosphorsäure im Filtrat wie gewöhnlich bestimmt:

I. 0,4062 gr wasserfreie Substanz ergaben
0,1602 gr CaO = ... 39,44 % CaO,
0,3856 gr $Mg_2P_2O_7$ = 0,2460 gr P_2O_5 = 60,56 % P_2O_5.
II. 0,5736 gr wasserfreie Substanz ergaben
0,2220 gr CaO = ... 38,70 % CaO,
0,5462 gr $Mg_2P_2O_7$ = 0,3485 gr P_2O_5 = 60,75 % P_2O_5.

		I.	II.
	Ber.	Gef.	Gef.
5 CaO	39,66	39,44	38,70
3 P_2O_5	60,34	60,56	60,75.

Präparat I. war nicht vollständig entwässert; die gefundenen Analysenzahlen wurden deshalb auf wasserfreie Substanz umgerechnet und ergeben zusammen gerade 100.

Triphosphorsaures Zink

zeigt mit dem früher beschriebenen Kobalt- und Nickelsalz einige Ähnlichkeit, indem es ebenso wie diese nur aus konzentrierter Lösung ausfällt und sich aus dem Filtrat als eine schön krystallisierte Verbindung ausscheidet. Zum Unterschied vom Kobalt- und Nickelsalz ist jedoch der durch Fällung dargestellte Niederschlag identisch mit den aus dem Filtrat erhaltenen Krystallen.

Zur Darstellung wurden Natriumsalz und Zinksulfat im Verhältnis 1:1,70 in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und miteinander vermischt; es schied sich ein dicker, weisser Niederschlag aus, welcher etwas schwerer löslich ist als das Kobalt-, Nickel- und Kupfersalz. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen nimmt die Verbindung krystallinische Struktur an. Aus dem Filtrat schieden sich schon nach ½ Stunde glänzende farblose Krystalle aus und nach ca. 24 Stunden war der Boden des Gefässes

mit einer Krystallschicht bedeckt. Nach dem Trocknen stellt die Verbindung ein schönes farbloses Krystallpulver dar, welches sich ebenso wie der durch Fällung erhaltene Niederschlag im Wassergehalt und in dem Verhältnis von Base zu Phosphorsäure als sehr konstant erweist.

Zum Zweck der Analyse wurde das Salz im Platintiegel bis zur vollständigen Entwässerung stark erhitzt, wobei es zu einem weissen Glase zusammenschmilzt. Dasselbe wurde in Salzsäure gelöst, nach annähernder Neutralisation mit Ammoniak nochmals mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und nach Zugabe von Natriumacetat mit Schwefelwasserstoff behandelt. Zn wurde so als Zn S bestimmt, P_2O_5 in gewöhnlicher Weise. Zur Bestimmung des Natrons wurde die essigsaure Lösung mit Ammonacetat hergestellt und nach dem Ausfällen des Zn S die Phosphorsäure durch Kochen mit Barytwasser vom Natron getrennt.

Bei Gelegenheit der Analyse des Zinksalzes versuchte ich auch das Zink bei Gegenwart von Phosphorsäure elektrolytisch zu bestimmen und zwar sowohl aus essigsaurer Lösung, als auch mit oxalsaurem Kalium und Kaliumsulfat. Die Phosphorsäure scheint jedoch hierbei einen störenden Einfluss auszuüben, indem das Zink einmal in schwammiger Form, das andere mal allerdings als ein ziemlich glänzender Überzug aber nicht quantitativ ausfiel. Die Wasserbestimmungen für letztere Präparate füge ich bei der nun folgenden Zusammenstellung der Resultate auch bei:

I.—III. sind die durch Fällung erhaltenen Niederschläge, IV.—VI. die Krystalle aus den Filtraten:

I. 0,3154 gr Substanz ergaben
0,0922 gr Glühverlust = ... 29,23 % H_2O.

II. 0,3626 gr Substanz ergaben
0,1078 gr Glühverlust = ... 29,73 % H_2O.

III. 1,1806 gr Substanz ergaben
0,3488 gr Glühverlust = ... 29,54 % H_2O,
0,3886 gr ZnS = 0 3246 gr ZnO = . 27,50 % ZnO,
0,6904 gr $Mg_2P_2O_7$ = 0,4405 gr P_2O_5 = 37,31 % P_2O_5,
0,1612 gr Na_2SO_4 = 0,0704 gr Na_2O = 5,96 % Na_2O.

IV. 0,4710 gr Substanz ergaben
0,1378 gr Glühverlust = ... 29,26 % H_2O.

V. 0,4550 gr Substanz ergaben
0,1334 gr Glühverlust = ... 29,32 % H_2O,
0,2664 gr $Mg_2P_2O_7$ = 0,1700 gr P_2O_5 = 37,36 % P_2O_5.

VI. 0,2244 gr Substanz ergaben
0,0662 gr Glühverlust = ... 29,50 % H_2O,
0,0760 gr ZnS = 0,0635 gr ZnO = . 28,29 % ZnO,
0,1320 gr $Mg_2P_2O_7$ = 0,0842 gr P_2O_5 = 37,52 % P_2O_5.

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
	Ber.	Gef.	Gef.	Gef.	Gef.	Gef.	Gef.
4 ZnO	28,13			27,50			28,29
1 Na_2O	5,37			5,96			
3 P_2O_5	36,89			37,31		37,36	37,52
19 H_2O	29,61	29,23	29,73	29,54	29,26	29,32	29,50.

Über die mikroskopisch-krystallographische Untersuchung teilt mir Herr Dr. Müller folgendes mit: Das Zinksalz bildet prismatische Kryställchen, deren Auslöschungsrichtung gegen die Prismenkanten ca. 20° geneigt ist; sie gehören daher einem schiefwinkligen System, wahrscheinlich dem triklinen an.

Der Übersicht halber lasse ich hier eine Zusammenstellung der von mir dargestellten Salze folgen:

5 Na_2O
3 P_2O_5
16 H_2O
$= 2\,(Na_5P_3O_{10} + 8\,H_2O)$ Natriumtriphosphat.

2 CoO
3 Na_2O
3 P_2O_5
24 H_2O
$= 2\,(CoNa_3P_3O_{10} + 12\,H_2O)$ Cobaltnatriumtriphosphat.

$$\left.\begin{array}{l} 2\,NiO \\ 3\,Na_2O \\ 3\,P_2O_5 \\ 24\,H_2O \end{array}\right\} = 2\,(NiNa_3P_3O_{10} + 12\,H_2O)$$ Nickelnatrium-triphosphat.

$$\left.\begin{array}{l} 6\,PbO \\ 4\,P_2O_5 \end{array}\right\} = 2\,Pb_3P_4O_{13}$$ Bleitetraphosphat.

$$\left.\begin{array}{l} 5\,CuO \\ 3\,P_2O_5 \\ 16\,H_2O \end{array}\right\} = Cu_5(P_3O_{10})_2 + 16\,H_2O$$ Kupfertriphosphat.

$$\left.\begin{array}{l} 5\,BaO \\ 3\,P_2O_5 \end{array}\right\} = Ba_5(P_3O_{10})_2$$ Baryumtriphosphat.

$$\left.\begin{array}{l} 5\,CaO \\ 3\,P_2C_5 \end{array}\right\} = Ca_5(P_3O_{10})_2$$ Calciumtriphosphat.

$$\left.\begin{array}{l} 4\,ZnO \\ 1\,Na_2O \\ 3\,P_2O_5 \\ 19\,H_2O \end{array}\right\} = 2\,(Zn_2NaP_3O_{10}) + 19\,H_2O$$ Zinknatrium-triphosphat.

Vorstehende Arbeit wurde im Wintersemester 1893 bis 1894 und Sommersemester 1894 im anorganischen Laboratorium der königlichen technischen Hochschule zu Charlottenburg ausgeführt.

Zum Schluss ergreife ich mit Freuden die Gelegenheit, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Prof. Rüdorff und Herrn Prof. v. Knorre für das mir entgegengebrachte Wohlwollen und die in liebenswürdiger Weise gewährte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Dr. Müller bin ich für die Ausführung der krystallographischen Arbeiten zu Dank verpflichtet.